

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-333549

(43)Date of publication of application : 25.11.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 8/00

H01L 21/027

(21)Application number : 2003-125242

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.2003

(72)Inventor : HOJO TAKUMA
ISHIKAWA KIYOSHI

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

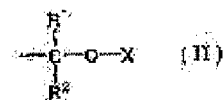
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition which has high etching durability and with which high resolution can be obtained and to provide a method of forming a resist pattern by using the positive resist composition.

SOLUTION: The positive resist composition contains a resin component (A) which has an acid dissociating solubility inhibitor group and which increases the solubility with an alkali by the effect of an acid, and an acid generating agent component (B) which generates an acid by exposure. The component (A) is a polymer having a structural unit (a1) expressed by general formula (I), and a part of the hydroxyl group in the structural unit (a1) is protected by substituting an acid dissociating solubility inhibitor group expressed by general formula (II) for the hydrogen atom. In the formula (I), R represents hydrogen atom or methyl group, and in the formula (II), R1 represents a 1-5C alkyl group, R2 represents a 1-5C alkyl group or hydrogen atom, and X represents a 10-16C aliphatic polycyclic group or a 10-16C aromatic polycyclic hydrocarbon group.



(I)



(II)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-333549

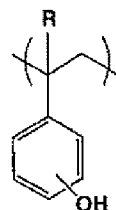
(P2004-333549A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

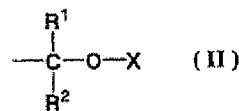
(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	G03F 7/039 601	2H025
C08F 8/00	C08F 8/00	4J100
H01L 21/027	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁)		
(21) 出願番号	特願2003-125242 (P2003-125242)	(71) 出願人 000220239
(22) 出願日	平成15年4月30日 (2003. 4. 30)	東京応化工業株式会社
		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
		(74) 代理人 I00106909
		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人 I00064908
		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人 I00101465
		弁理士 青山 正和
		(74) 代理人 I00094400
		弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人 I00106057
		弁理士 柳井 則子

最終頁に続く



(I)



(II)

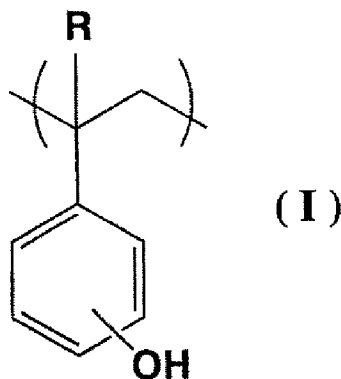
(式中、R は水素原子またはメチル基を表し、R¹ は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表し、

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

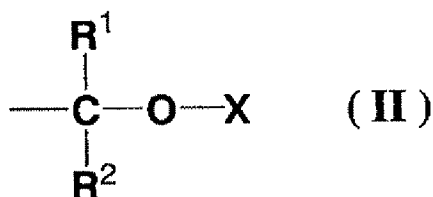
酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記樹脂成分（A）が、（a 1）下記一般式（I）で表される構成単位を有する重合体であり、かつ、該構成単位（a 1）の水酸基の一部が、その水素原子が下記一般式（II）で表される酸解離性溶解抑制基により置換されることによって保護されていることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



（式中、R は水素原子またはメチル基を表す。）

【化 2】

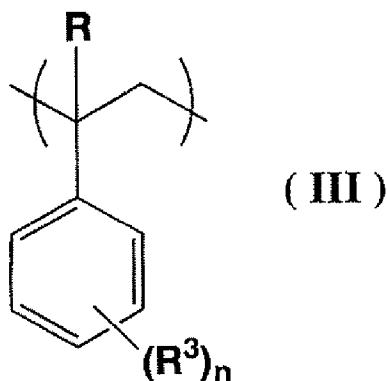


（式中、R¹ は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、R² は炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子を表し、X は脂肪族多環式基または芳香族多環式炭化水素基を表す。）

【請求項 2】

前記（A）成分における前記重合体が、さらに、（a 2）下記一般式（III）で表される構成単位を有する請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【化 3】



（式中、R は水素原子又はメチル基を表し、R³ は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、n は 0 または 1～3 の整数を表す。）

【請求項 3】

前記 (A) 成分が、前記 (a 1) 単位を有し、かつ、該 (a 1) 単位の水酸基の一部が前記酸解離性溶解抑制基により保護されている重合体と、前記 (a 1) 単位および前記 (a 2) 単位を有し、かつ、該 (a 1) 単位の水酸基の一部が前記酸解離性溶解抑制基により保護されている共重合体との混合物である請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

前記 X が、アダマンチル基またはナフチル基である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】

前記 R が、水素原子である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

10

【請求項 6】

前記 (A) 成分における前記酸解離性溶解抑制基で保護される前の重合体の質量平均分子量が、2000 から 30000 である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】

前記 (A) 成分における前記酸解離性溶解抑制基で保護される前の重合体の分散度が 2.0 以下である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 8】

前記 (A) 成分における前記重合体を構成する全構成単位の合計に対して、前記 (a 1) 単位のうち前記酸解離性溶解抑制基で保護された構成単位の含有割合が、5 ～ 35 モル% である請求項 1 ～ 7 に記載のポジ型レジスト組成物。

20

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物であって、さらに、含窒素有機化合物 (D) を含有し、かつ該 (D) 成分が炭素数 7 ～ 15 のアルキル基を有する 2 級または 3 級の脂肪族アミンを含むポジ型レジスト組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物であって、電子線を用いた露光工程を有するレジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、PEB (露光後加熱) を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポジ型レジスト組成物およびレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リソグラフィ技術の進歩により、レジストパターンの微細化が急速に進んでいる。最近では 100 nm 以下のラインアンドスペース、さらには 70 nm 以下のアイソレートパターンを形成可能な解像性が求められるようになっている。

40

このような高解像性を実現するための微細加工技術において、特に電子線による露光工程を用いる方法に好適なレジスト材料として提案されているポジ型レジスト組成物には、一般に、ベース樹脂として、ポリヒドロキシスチレン系樹脂の水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護したものが用いられている。該酸解離性溶解抑制基としては、1-エトキシエチル基に代表される鎖状エーテル基又はテトラヒドロピラニル基に代表される環状エーテル基等のいわゆるアセタール基、tert-ブチル基に代表される第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基に代表される第3級アルコキシカルボニル基等が主に用いられている。

【0003】

50

【特許文献1】

特開2002-341538号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、微細加工技術においては、高アスペクト比の微細な、特に100nm以下のラインアンドスペースパターンを形成させることは、現像液の表面張力によるパターン倒れの問題から、実現が困難であった。その解決策として、レジスト膜を薄膜化することが考えられるが、従来のレジスト組成物を用いて薄膜化を行うと、エッチング耐性が十分ではなかった。

本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、高いエッチング耐性を有し、高解像性を得ることができるポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することを課題とする。

10

【0005】

【課題を解決するための手段】

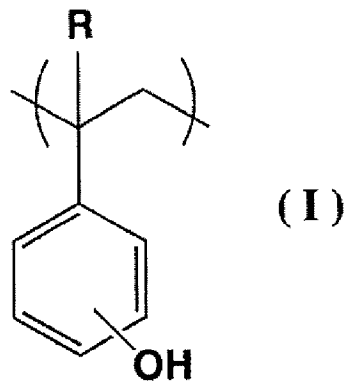
本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポジ型レジスト組成物に用いられる樹脂成分として、嵩高い保護基を有する樹脂を用いることにより、エッチング耐性を向上させ、レジスト膜の薄膜化が可能になり、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)とを含むポジ型レジスト組成物であって、前記樹脂成分(A)が、(a1)下記一般式(I)で表される構成単位を有する重合体であり、かつ、該構成単位(a1)の水酸基の一部が、その水素原子が下記一般式(II)で表される酸解離性溶解抑制基により置換されることによって保護されていることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

20

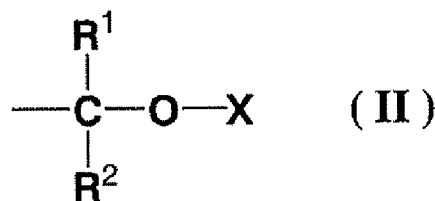
【化4】



30

(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

【化5】



40

(式中、R¹は炭素数1～5のアルキル基を表し、R²は炭素数1～5のアルキル基または水素原子を表し、Xは脂肪族多環式基または芳香族多環式炭化水素基を表す。)

50

【 0 0 0 7 】

また、本発明は、前記ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークし、選択的に露光した後、P E B（露光後加熱）を施し、アルカリ現像してレジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

【 0 0 0 8 】

本明細書において、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を意味する。
また「露光」には電子線の照射も含まれる。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）（本明細書中において、「（A）成分」ということがある。）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）（本明細書中において、「（B）成分」ということがある。）とを含む。

前記（A）成分においては、露光により前記（B）成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって（A）成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成においてマスクパターンを介して露光すると、または露光に加えて露光後加熱すると、露光部はアルカリ可溶性へ転じる一方で未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することによりポジ型のレジストパターンが形成できる。

【 0 0 1 0 】

〔樹脂成分（A）〕

本発明のポジ型レジスト組成物における樹脂成分（A）は、前記構成単位（a 1）（本明細書中において、「（a 1）単位」ということがある。）を必須の構成単位として有し、かつ、該（a 1）単位の水酸基のうちの一部は、その水素原子が前記酸解離性溶解抑制基で置換されることによって保護されている。

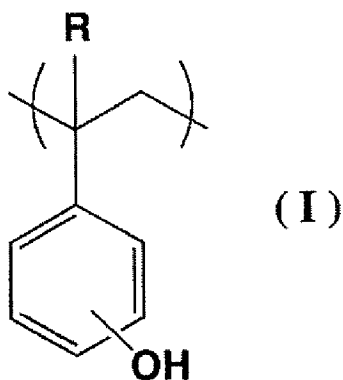
【 0 0 1 1 】

〔（a 1）単位〕

（a 1）単位は、下記一般式（I）で表される構成単位であり、かつ、該（a 1）単位の水酸基の一部が、下記一般式（I I）で表される酸解離性溶解抑制基により保護されている。

【 0 0 1 2 】

【化 6】



（式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。）

【 0 0 1 3 】

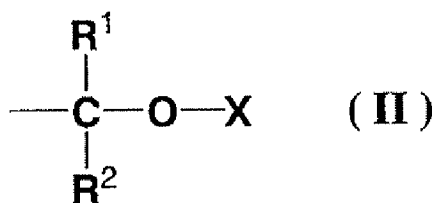
【化 7】

10

20

30

40



(式中、 R^1 は炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子を表し、X は脂肪族多環式基または芳香族多環式炭化水素基を表す。)

【0014】

(a1) 単位において、R は、水素原子又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。R が水素原子であると、水酸基の保護率を向上させることができ、コントラストを向上させることができる。また、現像後の溶解速度を上昇させることができる。水酸基の位置は、o-位、m-位、p-位のいずれでもよいが、容易に入手可能で低価格であることから p-位が好ましい。

【0015】

(a1) 単位の水酸基の一部は、上記一般式 (I I) で表される酸解離性溶解抑制基で保護されている必要がある。

上記 R^1 は、炭素数 1～5 の直鎖又は分岐状アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

上記 R^2 は、炭素数 1～5 のアルキル基または水素原子である。炭素数 1～5 のアルキル基としては、上述の R^1 の場合と同様の置換基とすることができる。これらのうち、 R^2 としては、工業的には水素原子が好ましい。

【0016】

上記 X は脂肪族多環式基または芳香族多環式炭化水素基であり、炭素数 10～16 の脂肪族多環式基、または炭素数 10～16 の芳香族多環式炭化水素基が好ましい。これらのうち、脂肪族多環式基が、レジストパターンのラインエッジラフネスおよび断面形状の矩形性が良好になるため好ましい。

炭素数 10～16 の脂肪族多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 1 個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。このような多環式基は、例えば、従来の ArF レジストにおいて多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましく、特にアダマンチル基が好ましい。

X が脂肪族多環式基であると、高い解像性が得られ、また、レジストパターンの断面形状が、良好な矩形形状となる。

【0017】

炭素数 10～16 の芳香族多環式炭化水素基としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンなどから 1 個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、1-ピレニル基等が挙げられ、2-ナフチル基が工業上特に好ましい。

X が芳香族多環式炭化水素基であると、感度が良好になり、スループットが速く、生産性を向上させることができる。

【0018】

(a1) 単位における酸解離性溶解抑制基として好ましいものを、以下に具体的に例示する。

10

20

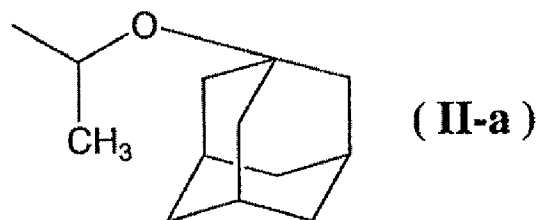
30

40

50

【 0 0 1 9 】

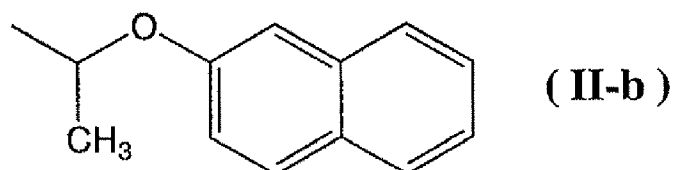
【 化 8 】



10

【 0 0 2 0 】

【 化 9 】



【 0 0 2 1 】

本発明のレジスト組成物において、(A)成分である重合体は、前記(a 1)単位のほかに、さらに、前記構成単位(a 2)(本明細書において、「(a 2)単位」ということがある。)を有する共重合体であってもよい。

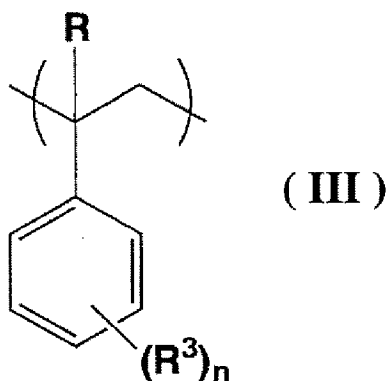
20

〔(a 2)単位〕

(a 2)単位は、下記一般式(III)で表される構成単位である。

【 0 0 2 2 】

【 化 1 0 】



30

(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、 R^3 は炭素数1～5のアルキル基を表し、nは0または1～3の整数を表す。)

40

【 0 0 2 3 】

上記 R^3 は、炭素数1～5の直鎖又は分岐状アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

上記nは、0または1～3の整数である。これらのうち、nは0または1であることが好ましく、特に工業上0であることが好ましい。

なお、nが1～3である場合には、 R^3 の置換位置はo-位、m-位、p-位のいずれでもよく、さらに、nが2または3の場合には、任意の置換位置を組み合わせることができる。

50

【0024】

本発明において、(a2)単位は必須ではないが、これを含有させると、その含有量によりアルカリ溶解性をコントロールすることができ、ラインエッジラフネスを低下させることができる、良好なアイソレートラインが得られるなどの利点がある。(a2)単位を用いる場合は、(A)成分を構成する構成単位の合計の0.5～25モル%とすることが好ましく、より好ましくは3～20モル%である。(a2)単位が上記範囲より多いとラインエッジラフネスが増加したり、良好なアイソレートラインが得られない傾向にある。

【0025】

本発明のポジ型レジスト組成物において、(A)成分としては、前記重合体の1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

10

前記重合体2種以上の混合物を用いる場合には、前記(a1)単位を有し、かつ、該(a1)単位の水酸基の一部が前記酸解離性溶解抑制基により保護されている重合体、または、前記(a1)単位および前記(a2)単位を有し、かつ、該(a1)単位の水酸基の一部が前記酸解離性溶解抑制基により保護されている共重合体から選ばれる任意の2種以上を組み合わせることができる。好ましくは、前記(a1)単位を有し、かつ、該(a1)単位の水酸基の一部が前記酸解離性溶解抑制基により保護されている重合体と、前記(a1)単位および前記(a2)単位を有し、かつ、該(a1)単位の水酸基の一部が前記酸解離性溶解抑制基により保護されている共重合体との混合物を用いる。(A)成分としてこのような混合物を用いることにより、形成されるレジストパターンの形状が良好な矩形性を有し、かつ、優れたアイソレートラインを得ることができる。

20

【0026】

(A)成分における前記酸解離性溶解抑制基で保護される前の重合体の質量平均分子量(ポリスチレン換算、以下同様。)は、2000～30000が好ましく、5000～20000がさらに好ましい。該質量平均分子量を30000以下にすることによって、レジスト溶剤に対する溶解性を向上させることができ、2000以上にすることによって、良好なレジストパターン形状が得られる。

また、(A)成分における前記酸解離性溶解抑制基で保護される前の重合体の分散度(質量平均分子量を数平均分子量で除した値。以下同様。)としては、分散度が小さい単分散であると、解像性に優れ好ましい。具体的には、2.0以下が好ましく、さらに1.5以下が好ましい。

30

【0027】

本発明において、(A)成分における前記重合体を構成する全構成単位の合計に対して、前記(a1)単位のうち、前記酸解離性溶解抑制基で保護された構成単位の含有割合は、5～35モル%であることが好ましい。

前記重合体が(a2)単位を有さない場合には、前記酸解離性溶解抑制基で保護された構成単位の含有割合は、全構成単位に対して、好ましくは5～35モル%であり、より好ましくは20～30モル%である。

前記重合体が(a2)単位を有する場合には、前記酸解離性溶解抑制基で保護された構成単位の含有割合は、全構成単位に対して、好ましくは5～35モル%であり、より好ましくは10～20モル%である。

40

含有割合を上記の範囲の下限値以上にするによって、良好なコントラストが得られ、また、上記の範囲の上限値以下にするによって、現像欠陥(ディフェクト)を防ぐ効果が得られる。

【0028】

(A)成分は、例えば、水酸基が保護されていない(a1)に相当するモノマーを重合させた後、(a1)単位の水酸基の一部を、周知の手法により酸解離性溶解抑制基で保護する方法により製造することができる。

または、予め水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護された(a1)に相当するモノマーを調製し、これを常法により重合させた後、加水分解により、酸解離性溶解抑制基で保護された水酸基の一部を水酸基に変える方法によっても製造することができる。

50

【0029】

本発明のポジ型レジスト組成物における（A）成分の含有量は、形成しようとするレジスト膜厚に応じて調整すればよい。一般的には、固形分濃度にして、5～25質量%、より好ましくは7～20質量%である。

【0030】

〔酸発生剤成分（B）〕

本発明において、酸発生剤成分（B）としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

ジアゾメタン系酸発生剤の具体例としては、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルフエニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

10

【0031】

オニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフエニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メチルフエニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、（p-tert-ブチルフエニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフエニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

20

【0032】

オキシムスルホネート化合物の例としては、 α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（エチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（プロピルスルホニルオキシイミノ）-p-メチルフエニルアセトニトリル、 α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-ブromフェニルアセトニトリルなどが挙げられる。これらの中で、 α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-p-メトキシフェニルアセトニトリルが好ましい。

30

【0033】

（B）成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

（B）成分の使用量は、（A）成分100質量部に対し、1～20質量部、好ましくは2～10質量部とされる。上記範囲より少ないとパターン形成が十分に行われないし、上記範囲を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

40

【0034】

〔有機溶剤（C）〕

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤（C）に溶解させて製造することができる。

（C）成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテ

50

ート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度とされる。

【0035】

〔含窒素有機化合物（D）〕

本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の（D）成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。ここで、脂肪族アミンとはアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言う。

【0036】

（D）成分の具体例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン等のアルキルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジ-*n*-オクタノールアミン、トリ-*n*-オクタノールアミン等のアルキルアルコールのアミンが挙げらる。これらのうち、炭素数7～15のアルキル基を有する第2級または第3級の脂肪族アミンが好ましい。炭素数が7～15のアルキル基を有することによって、該脂肪族アミンが、形成されたレジストパターン中で拡散しにくいいため均等に分布できる。本発明において、特にトリ-*n*-オクチルアミンのようなアルキルアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらは、（A）成分100質量部に対して、通常0.01～2.0質量部の範囲で用いられる。

【0037】

また、前記（D）成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の（E）成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。なお、（D）成分と（E）成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

（E）成分は、（A）成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

【0038】

〔その他の任意成分〕

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジ

10

20

30

40

50

スト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

【0039】

本発明のポジ型レジスト組成物は、樹脂成分(A)に導入した構成単位(a1)の酸解離性溶解抑制基に大きな特徴がある。すなわち、上記のような嵩高い酸解離性溶解抑制基を用いることにより、エッチング耐性を向上させることができ、レジスト膜の薄膜化が可能になり、レジストパターンのパターン倒れを防ぐ効果が得られた。

【0040】

[レジストパターン形成方法]

本発明のレジストパターン形成方法は例えば以下の様に行うことができる。
すなわち、まずシリコンウェーハのような基板上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレベークを40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えば電子線描画装置などにより、電子線やその他遠紫外線等を所望のマスクパターンを介して選択的に露光する。すなわちマスクパターンを介して露光する、またはマスクパターンを介さずに電子線を直接照射して描画した後、80～150℃の温度条件下、PEB（露光後加熱）を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

【0041】

露光に用いる上記電子線やその他遠紫外線等の波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、EB（電子線）、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。
本発明にかかるホトレジスト組成物は、従来のものよりもエッチング耐性が向上しており、レジスト膜の薄膜化を可能にし、パターン倒れを防ぐ効果を有する。従って、微細加工に好適に用いることができるため、特に、EB（電子線）に対して有効である。

【0042】

ついで、一般的には、上述のようにして得られたレジストパターンをマスクとして、エッチングを行い、レジストで被覆されていない部分の基板等を選択的に除去する。本発明のレジスト組成物は、特にドライエッチング耐性が向上しているため、好適に用いることができる。

【0043】

ドライエッチングの方法としては、ダウンフローエッチングやケミカルドライエッチング等の化学的エッチング；スパッタエッチングやイオンビームエッチング等の物理的エッチング；RIE（反応性イオンエッチング）等の化学的・物理的エッチングなどの公知の方法を用いることができる。

最も一般的なドライエッチングは、平行平板型RIEである。この方法では、まず、RIE装置のチャンパーにレジスト積層体を入れ、必要なエッチングガスを導入する。チャンパー内の、上部電極と平行に置かれたレジスト積層体のホルダーに高周波電圧を加えると、ガスがプラズマ化される。プラズマ中では正・負のイオンや電子などの電荷粒子、中性活性種などが存在している。これらのエッチング種が下部レジスト層に吸着すると、化学反応が生じ、反応生成物が表面から離脱して外部へ排気され、エッチングが進行する。

【0044】

【実施例】

以下本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なおエッチング耐性を評価する際には、比較例1のエッチング耐性を基準として、実施例1～10をそれぞれ評価した。

10

20

30

40

50

〔実施例 1〕

まず、(A) 成分を用意した。すなわち、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) (質量平均分子量 (Mw) は 8000、分散度 (Mw/Mn) は 1.2) とアダマントキシビニルエーテルを、酸触媒下で公知の手法により反応させて、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) の水酸基の一部を上記式 (I I-a) で表される酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂 (A1) を得た。

この樹脂を ¹H-NMR で分析した結果、p-ヒドロキシスチレンの水酸基の数に対する上記式 (I I-a) で表される酸解離性溶解抑制基の数は 26% であった。これより、水酸基の保護割合が 26 モル% であると認められた。

この樹脂 (A1) を (A) 成分として用い、(A) 成分 100 質量部と、(B) 成分として、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 6.0 質量部と、(D) 成分として、トリオクチルアミン 0.675 質量部、サリチル酸 0.27 質量部、および非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤 (商品名メガファック R-08 (大日本インキ化学工業社製)) 0.05 質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下、「PM」と記載する。) 1300 質量部に溶解させてポジ型レジスト組成物を得た。

【0045】

一方、8 インチのシリコンウェーハ上にヘキサメチルジシラザン処理を施した基板を用意した。

上記で得られたポジ型レジスト組成物を、基板上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で 110℃、90 秒間ブレベークして、乾燥させることにより、膜厚 200 nm のレジスト層を形成した。

ついで、電子線描画機 (日立製 HL-800D、70 kV 加速電圧) を用いて、ホトレジスト層に直接電子線を照射して描画する方法で露光した。

そして、110℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃ にて 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間パドル現像し、その後 30 秒間、純水を用いて水リンスした。振り切り乾燥を行った後、100℃ で 60 秒間加熱して乾燥させて、ラインアンドスペース 1:1 のレジストパターンを形成した。

得られたレジストパターンを SEM (走査型電子顕微鏡) により観察したところ、線幅 80 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、このレジストパターンの断面形状は矩形であった。また、パターン倒れはなかった。

【0046】

ついで、得られたレジストパターンをマスクとして、基板にドライエッチングを施すエッチング速度試験を行った。すなわち、エッチングガスとして酸素とテトラフルオロメタンとの混合ガスを用い、エッチング速度を測定したところ、比較例 1 と比べて 1.3 倍エッチング速度が遅く、優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0047】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、(B) 成分を α-(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルに変更したこと以外は同様にして実験を行った。得られたレジストパターンを SEM (走査型電子顕微鏡) により観察したところ、線幅 80 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、このレジストパターンの断面形状は矩形であった。また、パターン倒れもなかった。また、エッチング速度を測定したところ、比較例 1 と比べて 1.3 倍エッチング速度が遅く、優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0048】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、(A) 成分である樹脂 (A1) に代えて、ポリ (p-ヒドロキシスチレン) (質量平均分子量 8000、分散度 1.2) の水酸基の一部を 1-エトキシエチル基で保護した樹脂成分 (水酸基の保護割合は 45 モル%) を用いた。これを用いた他は実

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様にして、レジスト組成物を調製した。そして、得られたレジスト組成物を用いて実施例 1 と同様に 90 nm ラインアンドスペース 1 : 1 のレジストパターンを形成した後、エッチング速度試験を行った。その結果、実施例 1 ~ 10 と比べて、エッチング耐性が劣ることがわかった。また、パターン倒れが若干見受けられた。

【0049】

〔実施例 3〕

まず、(A) 成分を用意した。すなわち、ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (質量平均分子量(M_w)は8000、分散度(M_w/M_n)は1.2)とナフトキシビニルエーテルを、酸触媒下で公知の手法により反応させて、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基の一部を上記式(I I - b)で表される酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂(A 2)を得た。

10

この樹脂を¹H-NMRで分析した結果、p-ヒドロキシスチレンの水酸基の数に対する上記式(I I - b)で表される酸解離性溶解抑制基の数は26%であった。これより、水酸基の保護割合が26モル%であると認められた。

【0050】

この樹脂(A 2)を(A)成分として用いたほかは、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を得た。

上記で得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてラインアンドスペース 1 : 1 のレジストパターンを形成した。

得られたレジストパターンを観察したところ、線幅 80 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、そのレジストパターンの断面形状はややテーパー形状であったが、パターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が1.1倍遅いことがわかった。

20

【0051】

本実施例において、ややテーパー形状とは、ほぼ矩形に近いが、若干テーパー気味であることを意味する。

【0052】

〔実施例 4〕

実施例 3 において、(B)成分をα-(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルに変更したこと以外は同様にして実験を行った。得られたレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、線幅 80 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、このレジストパターンの断面形状はややテーパー形状であったが、パターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が1.1倍遅いことがわかった。

30

【0053】

〔実施例 5〕

まず、(A)成分を用意した。すなわち、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体(モル比85 : 15、質量平均分子量(M_w)は8000、分散度(M_w/M_n)は1.2)とアダマントキシビニルエーテルを、酸触媒下で公知の手法により反応させて、該共重合体に含まれるp-ヒドロキシスチレン構成単位の水酸基の一部を上記式(I I - a)で表される酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂(A 3)を得た。

40

この樹脂を¹H-NMRで分析した結果、p-ヒドロキシスチレンの水酸基の数に対する上記式(I I - a)で表される酸解離性溶解抑制基の数の比は70 : 15であった。これより、樹脂(A 3)に含まれる全構成単位の合計に対して酸解離性溶解抑制基で保護された構成単位の割合が15モル%であると認められた。

【0054】

この樹脂(A 3)を(A)成分として用いたほかは、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を得た。

上記で得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてラインアンドスペース 1 : 1 のレジストパターンを形成した。

50

得られたレジストパターンを観察したところ、線幅 120 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、そのレジストパターンの断面形状はややテーパ形状であったが、パターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が 1.4 倍遅いことがわかり優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0055】

〔実施例 6〕

実施例 5 において、(B) 成分を α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルに変更したこと以外は同様にして実験を行った。得られたレジストパターンを観察したところ、線幅 120 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、そのレジストパターンの断面形状はややテーパ形状であったが、パターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が 1.4 倍遅いことがわかり優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0056】

〔実施例 7〕

(A) 成分として、実施例 1 で得られた樹脂 (A1) と実施例 3 で得られた樹脂 (A3) との混合物 (モル比 20:80) を用いたほかは、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を得た。

ついで、得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてラインアンドスペース 1:1 のレジストパターンを形成した。

得られたレジストパターンを観察したところ、線幅 80 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、そのレジストパターンの断面形状は矩形であり、パターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が 1.4 倍遅いことがわかり、優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0057】

〔実施例 8〕

実施例 7 において、(B) 成分を α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルに変更したこと以外は同様にして実験を行った。得られたレジストパターンを SEM (走査型電子顕微鏡) により観察したところ、線幅 80 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、このレジストパターンの断面形状は矩形であり、パターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が 1.4 倍遅いことがわかり、優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0058】

〔実施例 9〕

(A) 成分として、実施例 2 で得られた樹脂 (A2) と実施例 3 で得られた樹脂 (A3) との混合物 (モル比 50:50) を用いたほかは、実施例 1 と同様にしてポジ型レジスト組成物を得た。

ついで、得られたポジ型レジスト組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてラインアンドスペース 1:1 のレジストパターンを形成した。

得られたレジストパターンを観察したところ、線幅 120 nm で優れた解像性能が得られることが認められた。また、そのレジストパターンの断面形状はややテーパ形状であったがパターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が 1.2 倍遅いことがわかり、優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0059】

〔実施例 10〕

実施例 9 において、(B) 成分を α -(メチルスルホニルオキシイミノ)-p-メトキシフェニルアセトニトリルに変更したこと以外は同様にして実験を行った。得られたレジストパターンを観察したところ、線幅 120 nm で優れた解像性能が得られることが認め

られた。また、そのレジストパターンの断面形状はややテーパ形状であったが、パターン倒れはなかった。次に、エッチング速度を測定したところ比較例 1 と比べてエッチング速度が 1.4 倍遅いことがわかり、優れたエッチング耐性を有することがわかった。

【0060】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高いエッチング耐性を有し、高解像性を得ることができるポジ型レジスト組成物、および該ポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を実現することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 北條 卓馬

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 石川 清

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AB16 AC04 AC06 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00

CB16 CB17 CB45 CB55 CB56 CC20 FA17

4J100 AB07P BA03P BA04H BC09H BC49H CA31 DA01 DA04 HA19 HC13

JA38

【要約の続き】

R² は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または水素原子を表し、X は炭素数 1 0 ～ 1 6 の脂肪族多環式基または炭素数 1 0 ～ 1 6 の芳香族多環式炭化水素基を表す。)

【選択図】 なし